

# PRODUCTION OF SUPERCONDUCTIVE MATERIAL AND SUPERCONDUCTIVE MATERIAL OBTAINED THEREFROM

Publication number: JP11264064

Publication date: 1999-09-28

Inventor: KANBARA SHOZO

Applicant: JAPAN ENERGY CORP.

Classification:

- International:

B21B3/00; C22C27/02; C22F1/00; C22F1/02;  
C23C8/12; C23C8/20; C23C8/24; C23C8/28;  
C23C30/00; C23F17/00; H01B13/00; B21B3/00;  
C22C27/00; C22F1/00; C22F1/02; C23C8/06;  
C23C8/08; C23C8/10; C23C8/24; C23C30/00;  
C23F17/00; H01B13/00; (IPC1-7): C23C8/12; B21B3/00;  
C22C27/02; C22F1/00; C22F1/02; C23C8/20;  
C23C8/24; C23C8/28; C23C30/00; C23F17/00;  
H01B13/00

- European:

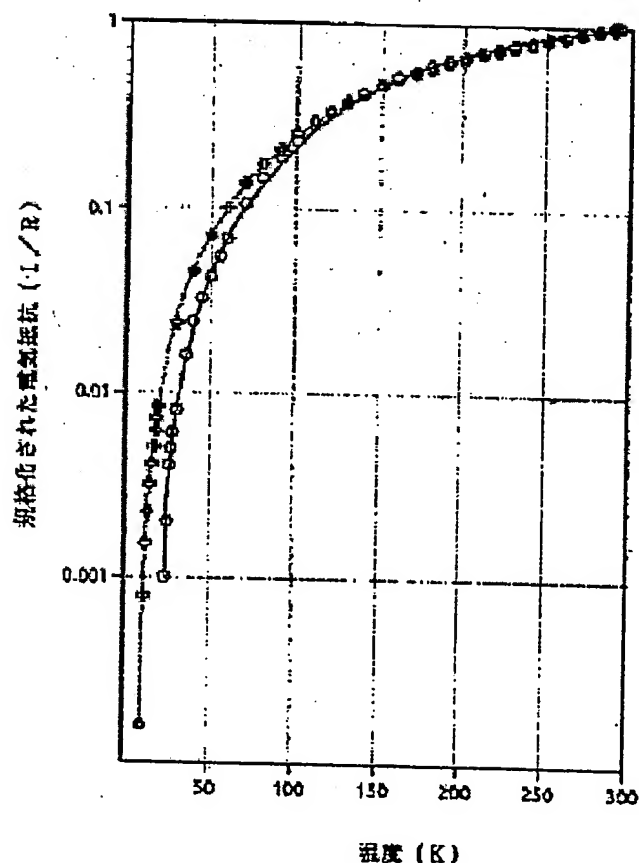
Application number: JP19980088320 19980318

Priority number(s): JP19980088320 19980318

Report a data error here

## Abstract of JP11264064

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a production method of a superconductive material having a high critical temp. and applicable to various applications. SOLUTION: A high purity niobium containing niobium and impure contents of, for example <10 ppm oxygen (O), <10 ppm nitrogen (N), <10 ppm carbon (C) is subjected to heat treatment at 450-1500 deg.C in an atmosphere containing at least one of oxygen, nitrogen and carbon or in the atmosphere. The obtained high purity niobium exhibits a superconductive phenomenon at about 30K. The superconducting material having a desired shape in accordance to object and application is obtained by processing previously the high purity niobium in a desired shape.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-264064

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月28日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 2 3 C 8/12

C 2 3 C 8/12

B 2 1 B 3/00

B 2 1 B 3/00

L

C 2 2 C 27/02

1 0 2

C 2 2 C 27/02

1 0 2 A

C 2 2 F 1/00

Z A A

C 2 2 F 1/00

Z A A D

6 3 0

6 3 0 K

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-88320

(22) 出願日

平成10年(1998) 3月18日

(71) 出願人 000231109

株式会社ジャパンエナジー

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72) 発明者 神原 正三

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号 株式会  
社ジャパンエナジー内

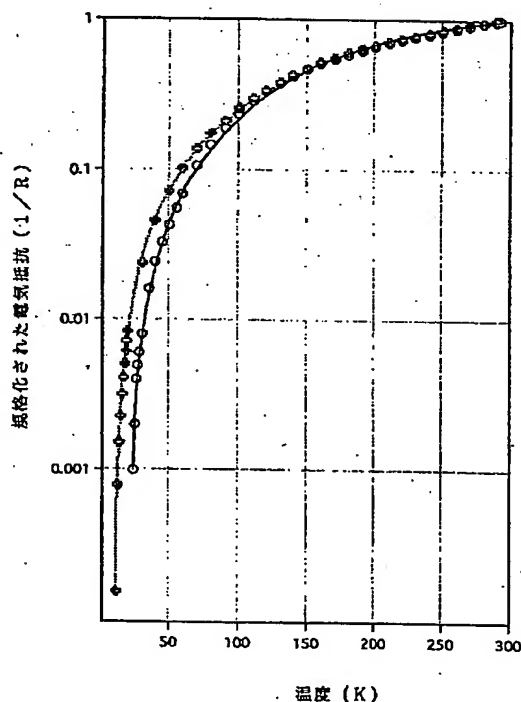
(74) 代理人 弁理士 川北 喜十郎 (外1名)

(54) 【発明の名称】 超電導材料の製造方法及びそれにより得られた超電導材料

(57) 【要約】

【課題】 臨界温度が高く、種々の用途に応じた超電導材料の製造方法を提供する。

【解決手段】 ニオブ、例えば、酸素(O) &lt; 10 ppm、窒素(N) &lt; 10 ppm、炭素(C) &lt; 10 ppmの不純物含有量を有する高純度ニオブを、酸素、窒素及び炭素の少なくとも一つを含む雰囲気中または大気中で、加熱温度450℃～1500℃で加熱処理する。得られた高純度ニオブは約30 Kで超電導現象を示す。予め所望の形状に高純度ニオブを加工しておくことにより、目的や用途に応じた所望の形状の超電導素材を得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ニオブを母材とする超電導材料を製造する方法において、

上記ニオブを、酸素、窒素及び炭素の少なくとも一つを含む雰囲気中または大気中にて、加熱温度450℃～1500℃で加熱処理することを特徴とする超電導材料の製造方法。

【請求項2】 上記ニオブが、酸素<10ppm、窒素<10ppm、炭素<10ppmの不純物含有量を有する高純度ニオブであることを特徴とする請求項1に記載の超電導材料の製造方法。

【請求項3】 上記加熱温度が、700℃～1500℃であることを特徴とする請求項1または2に記載の超電導材料の製造方法。

【請求項4】 さらに、加熱処理した上記ニオブ材を圧延加工し、圧延加工したニオブ材を圧延した方向に沿って切り出すことを含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の超電導材料の製造方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか一項に記載の方法により製造された超電導材料。

【請求項6】 酸化ニオブ、窒化ニオブ及び炭化ニオブの少なくとも一つが表面に形成されていることを特徴とする請求項5に記載の超電導材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ニオブを母材とした超電導材料の製造方法及びそれにより得られた超電導材料に関し、更に詳細には、高純度のニオブ材を所定の雰囲気下にて加熱処理することによる超電導材料の新規な製造方法及びそれにより得られた超電導材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 所定の温度にて物質の電気抵抗値がゼロになる、いわゆる、超電導現象が知られている。この超電導現象を利用したものとして超電導物質から構成される線材をコイル状にした構造を有する超電導マグネットがあり、高エネルギー実験用の加速器や磁気浮上列車、MRI-CT（磁気共鳴映像装置）などに利用されている。超電導現象を示す物質としては、NbやPbなどの金属元素超電導体、NbTiなどの合金超電導体、窒化ニオブ（NbN）や炭化ニオブ（NbC）、Nb<sub>3</sub>Sn、Nb<sub>3</sub>Alなどの化合物超電導体及びYBaCuO系の酸化物超電導体などが知られている。上述の超電導マグネットに使われる材料としては、超電導状態になる温度（以下、臨界温度という）が高く、線材に加工しやすい超電導材料が望まれている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上述した超電導物質の中において加工性ではNiTiが優れているため、超電導マグネット用の線材として広く用いられているが、臨

界温度が約9Kと低いものであった。これに対しNb<sub>3</sub>SbやNb<sub>3</sub>Alは、臨界温度が共に約18Kと高いものの、硬くて脆く加工性が不十分であった。このため、これらの材料を超電導マグネット用の線材として利用するには特殊加工が必要となり、歩止まりが悪く、製造コストが高くなるという問題があった。また、製造された線材も脆さについては不十分であった。一方、窒化ニオブ（NbN）や炭化ニオブ（NbC）は、スパッタ法などを用いて膜状のものしか作ることができず、超電導線材として用いるために線引きなどの加工処理することは極めて困難であった。

【0004】 本発明は上記従来技術の問題を解決するためになされたものであり、その目的は、臨界温度が高く、加工性に優れた超電導材料の製造方法（難加工性の超電導材料の製造方法）を提供することにある。また、本発明の別の目的は、臨界温度が高く、加工性に優れた超電導材料を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明に従えば、ニオブを母材とする超電導材料を製造する方法において、上記ニオブを、酸素、窒素及び炭素の少なくとも一つを含む雰囲気中または大気中にて、加熱温度450℃～1500℃で加熱処理することを特徴とする超電導材料の製造方法が提供される。

【0006】 本発明の超電導材料の製造方法では、ニオブを出発原料として用い、このニオブを、酸素、窒素及び炭素の少なくとも一つを含む雰囲気中または大気中で、温度450℃～1500℃で加熱処理する。加熱処理されたニオブの表面上には酸化ニオブ、窒化ニオブ及び炭化ニオブの少なくとも一つが形成され、この加熱処理されたニオブは30K付近で超電導状態となる。このように、本発明では、ニオブの所定雰囲気下での加熱処理という簡単な処理により、高い臨界温度を示す超電導材料を製造することができる。

【0007】 本発明において、加熱温度は、ニオブの酸化物、窒化物及び炭化物の合成が可能であるという理由から450℃～1500℃が好ましく、更に好ましくは、化合物の合成速度を早くするという理由から700℃～1500℃である。加熱温度が450℃よりも低いと化合物の合成速度が遅く長時間必要となり、加熱温度が1500℃よりも高いと酸化ニオブの形態で昇華率が大きく材料損となってしまふ。

【0008】 また、本発明の超電導材料の製造方法では、さらに、加熱処理したニオブ材を圧延加工してもよい。この場合、圧延方向に沿って測定した電気抵抗値が、圧延方向と垂直な方向で測定した電気抵抗値よりも高い温度でゼロになることから圧延加工したニオブ材は圧延方向に沿って切り出すことが好ましい。これにより、圧延方向に沿って切り出したニオブ材は、圧延方向と垂直な方向で切り出したニオブ材よりも高い温度で超

電導状態になる。

【0009】本発明において、加熱処理をする雰囲気としては、酸素、窒素及び炭素の少なくとも一つを含む雰囲気または大気中が好ましく、例えば、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ などの一成分ガス雰囲気、または $N_2/O_2$ 、 $N_2/Ar$ 、 $O_2/Ar$ 、 $(N_2+O_2)/Ar$ などの混合ガス雰囲気が好ましい。ガス雰囲気中の酸素、窒素及び/または炭素の濃度（分圧）は高い方が好ましい。

【0010】本発明の超電導材料の製造方法において、出発原料として用いるニオブは、高純度であることにより耐環境性を増し、内部への拡散を防ぐという理由から酸素（O）＜10ppm、窒素（N）＜10ppm、炭素（C）＜10ppmの不純物含有量を有する高純度ニオブが好ましい。

【0011】本発明に従えば、目的や用途に合わせてニオブ材を所定の形状に予め加工しておき、酸素、窒素及び炭素の少なくとも一つを含む雰囲気中または大気中にて、450℃～1500℃の温度で加熱処理することにより、所定の形状の超電導材料を製造することができる。例えば、出発原料のニオブを、所望の太さの線状または所望の厚さの板状に加工しておき、酸素、窒素及び炭素の少なくとも一つを含む雰囲気中または大気中にて、450℃～1500℃の温度で加熱処理すれば、加熱処理前と同様の寸法の線状または板状の超電導材料を得ることができる。したがって、本発明の超電導材料の製造方法は、従来技術における超電導材料の加工性の問題を解決することができる。

【0012】本発明の製造方法は、原材料のニオブを所望の形状に加工することにより、加熱処理を介して、所望の形状の超電導材料を得ることができる。得られた超電導材料は、例えば、高磁界用超電導マグネットなどの用途に利用することができ、特に超電導マグネット用の線材やシールド用泊材、更に超電導以外の用途として高温耐食材などに好適である。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例について図面を用いて具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0014】実施例1-1

最初に出発原料として、直径100mm、長さ350mmの高純度ニオブインゴットを用意した。このニオブインゴットは本発明者による特開平8-165528号の方法を用いて作製したものである。この高純度ニオブインゴットの不純物含有量は、酸素（O）＜10ppm、窒素（N）＜10ppm、炭素（C）＜10ppmであった。この高純度ニオブインゴットを、寸法が約2mm×2mm×22mmの柱状になるように精密切断機を用いて切り出した。切り出された直後の試料の表面は金属ニオブ色を示す銀白色を呈していた。この柱状に切り出された試料を、大気雰囲気下、450℃で1800秒加

熱処理した。加熱処理した後の試料の表面は白黄色の粉末状であった。表面の白黄色の粉末を除去した後の試料の表面は淡黄色を呈していた。粉末を除去した後の試料について不純物含有量の分析を行った結果、酸素（O）＜10ppm、窒素（N）＜10ppm、炭素（C）＜10ppmであった。

【0015】加熱処理した試料の表面のSEM像を図1（a）及び（b）に示す。図1（a）は、試料の表面を観察したときに最も酸化していた部分のSEM像であり、図1（b）は、酸化の度合いが最も少ない部分のSEM像である。これらの図から、高純度ニオブ材の低温酸化の場合、結晶表面部の酸化部分の厚さは1.0μm～3.0μm程度であり、酸化部分が非常に薄いことが判った。なお、図1（b）中、縦線は各々EPMA観察を行ったときのライン分析跡を示しており、酸化部分の厚さは、ニオブ及び酸素のライン分析並びにSEM像から評価した。

【0016】図2（a）に同試料の結晶粒界部のSEM像を、図2（b）に結晶粒界部の中央部分を拡大したSEM像を示す。結晶粒界部を観察すると、表面から粒界に沿って内部に三角州状にニオブが酸化しており、この粒界部が酸素拡散のパイプ役を果たしていると考えられる。この酸素拡散の深さはニオブの表面部分から更に約20μm程度進入していた。なお、この酸化した部分はEPMA線分析及びマッピングにより酸化物層であることを確認した。したがって、超高純度ニオブの低温酸化において、酸素が内部に拡散するには、粒界部による影響が大きいと思われる。

【0017】電気抵抗測定

つぎに、加熱処理した上記試料について電気抵抗を測定した。以下に、電気抵抗の測定方法及び測定条件を示す。電気抵抗の測定方法は通常の4端子法を用い、測定回路及び大気により誘起される誘導起電力を低減して精度を向上させるために極性反転式の直流電流を用いた。なお、端子には直径1mmの銅製エナメル線を用い、ジュール熱の発生の影響を極力少なくするために電流値は100mA～150mAとした。更に、電気抵抗測定中にジュール熱が発生しないように、測定の5秒前に電流を通電しておいてから測定を開始した。また、熱起電力を相殺するために、ある点での電気抵抗測定からつぎの点の電気抵抗測定までの間に2.5秒間の時間間隔を空けたのち、極性を反転し5秒間通電するという処理を行った。測定した温度範囲は室温～約10Kの範囲であった。図3に、以上の条件のもとで測定した電気抵抗の測定結果を白丸印で示した。なお、同図には比較として、加熱処理をしていない高純度ニオブ材の電気抵抗を白十字印で示した。図3において、横軸は絶対温度を示し、縦軸は各温度で測定した抵抗値を室温で測定した抵抗値で割り規格化した値を示している。同図から分かるように、本実施例の加熱処理を行った試料では、30K付近

で電気抵抗値が急激に減少している。これは約30 K近傍からこの試料が超電導状態になり始めたことを示唆しているものと思われる。

【0018】熱処理時間に対する酸化量及び酸化速度の変化の観測

実施例1-1と同様の方法で作製した試料を13個用意し、これら13個の試料を実施例1-1と同じ雰囲気及び加熱温度にて加熱処理した。加熱処理を始めて30分経過したのち5分毎に試料を一個取り出し、取り出したそれぞれの試料について酸素量を測定し酸化速度を算出した。図4に酸化時間に対する酸素量(図中、黒丸印)及び酸化速度(図中、黒四角印)の結果を示す。同図において、横軸は時間を示しており、左縦軸は酸素量を、右縦軸は酸化速度をそれぞれ示している。同図から分かるように、高純度ニオブ材の酸化速度は初期段階で大きく、約40分経過した段階で酸化速度は低下し殆ど飽和することが分かる。これは、高純度ニオブ材の表面部において酸化が進行し、表面全体が酸化膜で覆われて安定酸化層が形成されるに従い、酸素の内部供給(=拡散律速)が遅くなると理解することができる。このことから、高純度ニオブ材の酸化は、酸素が酸化層を経由して“酸化膜-ニオブ”境界面へ供給されることにより進展していると推定され、高純度ニオブ材の表面に形成される酸化層の厚みには限界があることを示唆している。

【0019】実施例1-2

加熱処理の時間を5400秒にした以外は、実施例1-1と同様に試料を作成し、得られた試料について実施例1-1と同様の条件で電気抵抗を測定した。測定結果を図5に白十字印で示した。なお、図5には、実施例1-1の試料の測定結果を白四角印で併せて示してある。図5からわかるように、本実施例の試料も実施例1-1の試料と同様に30 K付近で電気抵抗が急激に減少しており、約30 K近傍で超電導状態になり始めたことを示唆しているものと思われる。

【0020】実施例1-3

加熱温度を450℃にした以外は、実施例1-1と同様にして試料を作成し加熱処理を行った。そして、この試料の電気抵抗を実施例1-1と同じ方法で測定した結果、この試料においても実施例1-1と同様に30 K付近で電気抵抗の急激な減少が確認され、この試料が約30 K近傍から超電導状態になり始めたことを示唆しているものと思われる。

【0021】実施例1-4

加熱温度を700℃にした以外は、実施例1-1と同様にして試料を作成し加熱処理を行った。そして、この試料の電気抵抗を実施例1-1と同じ方法で測定した結果、この試料においても実施例1-1と同様に30 K付近で電気抵抗の急激な減少が確認され、この試料が約30 K近傍から超電導状態になり始めたことを示唆しているものと思われる。

【0022】実施例2-1

実施例1-1と同様に、出発原料として高純度ニオブインゴットを用意した。この高純度ニオブインゴットを、温間鍛造に先立ち800℃、1時間、 $1.0^{-5}$  mbarの条件で熱処理を施し、その直後、大気中にて3.6 mm×2.00 mm×290 mmの板状に温間プレスした。次いで、この板状の高純度ニオブインゴットを2.5 mm×400 mm×2100 mmになるまで圧延加工した。更に、圧延加工したこの板材を所定の寸法2.5 mm×400 mm×400 mmに切り出して、800℃、1時間、 $1.0^{-5}$  mbarの条件で熱処理した。そして、得られた板材について、圧延した方向に垂直な方向の電気抵抗と平行な方向の電気抵抗を実施例1-1と同様の方法で測定した。測定結果を図6に示す。図6中、白四角印は圧延方向に垂直な方向の測定結果であり、白丸印は圧延方向に平行な方向の測定結果である。図6からわかるように、圧延方向と平行な方向で測定した電気抵抗値は、実施例1-1と同様に30 K付近で急激に減少しており、約30 K近傍から超電導状態になり始めたことを示唆しているものと思われる。一方、圧延方向と垂直な方向で測定した電気抵抗値は、30 K付近になっても急激な減少は見られず、約30 K近傍では、まだ超電導状態にはなっていないものと思われる。

【0023】

【発明の効果】本発明では、ニオブ、例えば、酸素(O) < 10 ppm、窒素(N) < 10 ppm、炭素(C) < 10 ppmの不純物含有量を有する高純度ニオブを、酸素、窒素及び炭素の少なくとも一つを含む雰囲気中または大気中にて、温度450℃~1500℃で加熱処理することにより臨界温度の高い超電導材料を製造することができる。特に、本発明の方法では、高純度ニオブを予め所定の形状に加工しておき、上述の加熱処理をするだけで、所定の形状の超電導ニオブを得ることができるため、種々の用途に応じた超電導素材または製品の製造に極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、加熱処理したニオブの表面のSEM像を示し、図1(a)は表面観察時に最も酸化していた部分のSEM像であり、図1(b)は酸化の度合いが最も少ない部分のSEM像である。

【図2】図2は、加熱処理したニオブの結晶粒界部の酸化状況を示すSEM像であり、図2(a)は結晶粒界部のSEM像を、図2(b)は結晶粒界部の中央部分を拡大したSEM像を示す。

【図3】図3は、実施例1-1において加熱処理したニオブの電気抵抗の測定結果を示すグラフである。

【図4】図4は、ニオブの酸化時間に対する酸素量及び酸化速度の結果を示すグラフである。

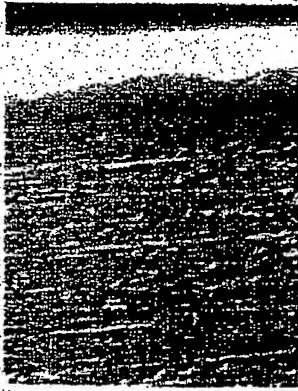
【図5】図5は、実施例1-2において加熱処理したニオブの電気抵抗の測定結果を示すグラフである。

【図6】図6は、実施例2-1において圧延処理したニ  
オブの圧延方向に垂直な方向の電気抵抗と平行な方向の\*

\*電気抵抗の測定結果を示すグラフである。

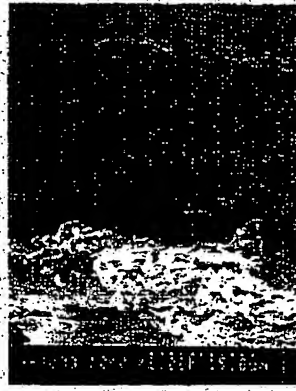
【図1】

(a)



(a)

【図2】



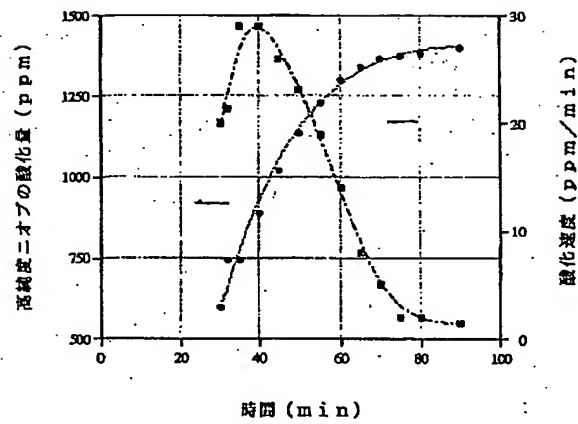
(b)



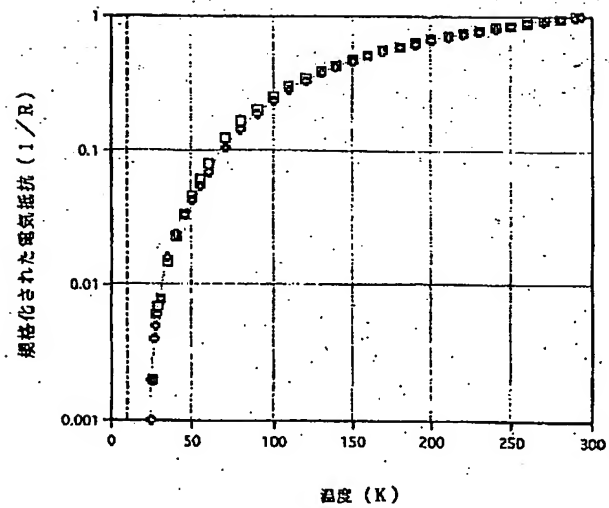
(b)



【図4】

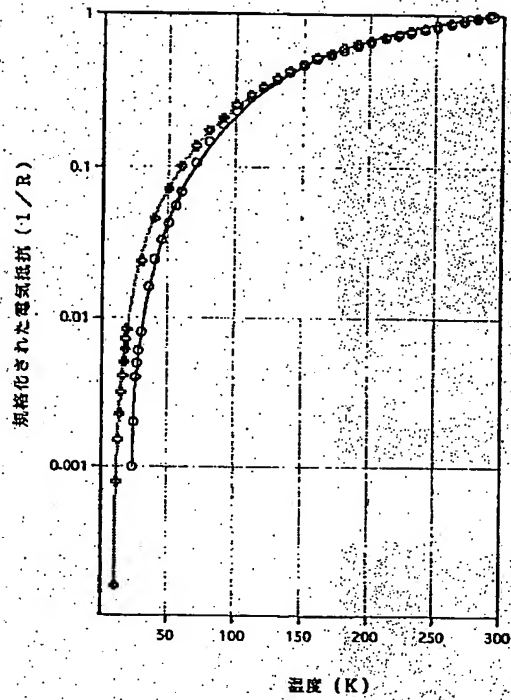


【図5】

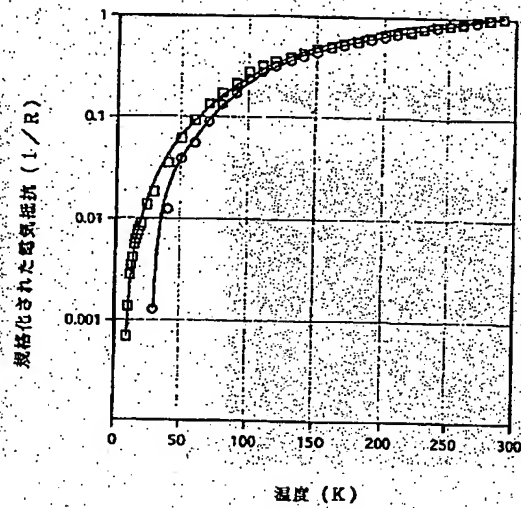




【図3】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 2 2 F 1/00

識別記号

6 6 1

6 8 2

6 9 1

1/02

C 2 3 C 8/20

8/24

8/28

30/00

C 2 3 F 17/00

H 0 1 B 13/00

5 6 1

F I

C 2 2 F 1/00

6 6 1 A

6 8 2

6 9 1 Z

1/02

C 2 3 C 8/20

8/24

8/28

30/00

C 2 3 F 17/00

H 0 1 B 13/00

C

5 6 1 Z